

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-133983

(43)Date of publication of application : 18.05.2001

(51)Int.Cl. G03F 7/095
G03F 7/004
G03F 7/09
G03F 7/11
G03F 7/32
G03F 7/40

(21)Application number : 11-317924

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.1999

(72)Inventor : KOJIMA DAISUKE
KOMATSU TAKANOBU
IMAI GENJI

(54) PATTERN FORMING LAMINATED FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME AND PATTERN FORMING METHOD USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a pattern forming laminated film and to provide a pattern forming method using the film.

SOLUTION: A thermic ray sensitive resin film layer (A), a sheet layer (B) transparent to thermic rays, a thermic ray shielding layer (C) capable of forming a pattern with a developing solution and an energy beam sensitive film layer (D) are successively laminated on the surface of a substrate to obtain the objective pattern forming laminated film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-133983

(P2001-133983A)

(43) 公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(51) IntCl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

G 0 3 F 7/095

G 0 3 F 7/095

2 H 0 2 5

7/004

5 1 2

7/004

5 1 2

2 H 0 9 6

7/09

7/09

7/11

5 0 1

7/11

5 0 1

7/32

7/32

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-317924

(22) 出願日 平成11年11月9日 (1999.11.9)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 小嶋 大輔

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 小松 隆伸

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(74) 代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成用積層被膜、その積層被膜の製造方法及びその被膜を使用したパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 パターン形成用積層被膜、その積層被膜の製造方法及びその被膜を使用したパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 基材表面に感熱線性樹脂被膜層 (A)、熱線を透過するシート層 (B)、現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C)、及び感エネルギー線被膜層 (D) を順次積層してなることを特徴とするパターン形成用積層被膜。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材表面に感熱線性樹脂被膜層 (A)、熱線を透過するシート層 (B)、現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C)、及び感エネルギー線被膜層 (D) を順次積層してなることを特徴とするパターン形成用積層被膜。

【請求項 2】 感熱線性樹脂被膜層 (A) がネガ型又はポジ型の感熱線性樹脂被膜層 (A) である請求項 1 に記載のパターン形成用積層被膜。

【請求項 3】 感エネルギー線被膜層 (D) がネガ型又はポジ型の感エネルギー線被膜層 (D) である請求項 1 に記載のパターン形成用積層被膜。

【請求項 4】 感熱線性樹脂被膜層 (A) が水、有機溶剤、酸及びアルカリから選ばれる少なくとも 1 種類の化合物を含む処理液に溶解もしくは分散する請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用積層被膜。

【請求項 5】 熱線遮蔽層 (C) が水、有機溶剤、酸及びアルカリから選ばれる少なくとも 1 種類の化合物を含む処理液に溶解もしくは分散する請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用積層被膜。

【請求項 6】 ネガ型又はポジ型感エネルギー線被膜層 (D) が水、有機溶剤、酸及びアルカリから選ばれる少なくとも 1 種類の化合物を含む処理液に溶解もしくは分散する請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用積層被膜。

【請求項 7】 感熱線性樹脂被膜層 (A) が、最終的に形成されるパターンが導電性被膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用積層被膜。

【請求項 8】 感熱線性樹脂被膜層 (A) が、最終的に形成されるパターンが絶縁性被膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用積層被膜。

【請求項 9】 基材表面に感熱線性樹脂被膜層 (A) を形成し、次いで熱線を透過するシート層 (B) を形成し、更に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C)、及び感エネルギー線被膜層 (D) を順次積層することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法。

【請求項 10】 基材表面に、該基材表面と、感熱線性樹脂被膜層 (A)、熱線を透過するシート層 (B)、現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C)、及び感エネルギー線被膜層 (D) を形成した積層物の被膜層 (A) 面とが面接するように積層することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法。

【請求項 11】 基材表面に感熱線性樹脂被膜層 (A) を形成し、次いで該被膜層 (A) の表面と、熱線を透過するシート層 (B) の片面に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C)、及び感エネルギー線被膜層 (D) を形成した積層物の該シート層 (B) 面とが面接

するように積層することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法。

【請求項 12】 基材表面に感熱線性樹脂被膜層 (A) を形成し、次いで該被膜層 (A) の表面と、熱線を透過するシート層 (B) の片面に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C) を形成した積層物の該シート層 (B) 面とが面接するように積層し、次いで熱線遮蔽層 (C) 表面に感エネルギー線被膜層 (D) を形成することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法。

【請求項 13】 基材表面に、該基材表面と、感熱線性樹脂被膜層 (A)、熱線を透過するシート層 (B) を形成した積層物の被膜層 (A) 面とが面接するように積層し、次いでシート層 (B) の表面に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C) を形成し、次いで感エネルギー線被膜層 (D) を形成することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法。

【請求項 14】 基材表面に、該基材表面と、感熱線性樹脂被膜層 (A)、熱線を透過するシート層 (B)、及び現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C) を形成した積層物の被膜層 (A) 面とが面接するように積層し、次いで該熱線遮蔽層 (C) の表面に感エネルギー線被膜層 (D) を形成することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法。

【請求項 15】 下記工程

(1) 請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の基材表面に感熱線性樹脂被膜層 (A)、熱線を透過するシート層 (B)、現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C)、及び感エネルギー線被膜層 (D) を順次積層してなるパターン形成用積層被膜を使用して、該積層被膜の感エネルギー線被膜層 (D) 表面から所望のパターンが得られるように活性エネルギー線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、(2) 感エネルギー線被膜層 (D) を現像処理することにより不必要な部分の被膜層 (D) を除去してレジストパターン被膜を形成した後、(3) 露出した部分の熱線遮蔽層 (C) を現像処理して除去し、(4) 次いで、熱線を全面照射した後、(5) 積層被膜の感熱線性樹脂被膜層 (A) から熱線を透過するシート層 (B)、熱線遮蔽層 (C)、及び感エネルギー線被膜層 (D) の積層物を剥離させて、基材表面に感熱線性樹脂被膜層 (A) を形成させてなる積層物を製造し、(6) 次いで、シート層 (B) を透過した熱線により感光した被膜層 (A) を現像液により現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 16】 基材表面に感熱線性樹脂被膜層 (A) を形成し、次いで熱線を透過するシート層 (B) を形成し、次いでシート層 (B) の表面に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C) の片面に、感エネルギー線被膜層 (D) を形成した積層物の該シート層 (C) 面とが面接するように積層することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法。

【請求項 17】 基材表面に、該基材表面と、感熱線性樹脂被膜層 (A)、熱線を透過するシート層 (B) を形成した積層物の被膜層 (A) 面とが面接するように積層し、次いでシート層 (B) の表面に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C) の片面に、感エネルギー線被膜層 (D) を形成した積層物の該シート層 (C) 面とが面接するように積層することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 従来、露光技術を利用したリソグラフィは、例えばプラスチック、無機質等にパターンを形成する方法として配線板、ディスプレイパネル、食刻等に利用されている。

【0002】 上記したパターンを形成する方法として、例えば基材表面に感光性の絶縁性又は導電性組成物を塗布して感光性絶縁性又は導電性被膜層を形成したのち、その表面から電子線、熱線をフォトリソマスクを介して照射し、次いで該感光性絶縁性又は導電性被膜層を現像処理することにより目的のパターンを得る方法が知られている。

【0003】 しかしながら、上記した方法は、絶縁性又は導電性被膜層の感光性が充分でないためにシャープなパターンが形成できないといった問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記した問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の感光性被膜を積層した被膜を使用することにより上記した問題点を解消するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 即ち、本発明は、

1、基材表面に感熱線性樹脂被膜層 (A)、熱線を透過するシート層 (B)、現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C)、及び感エネルギー線被膜層 (D) を順次積層してなることを特徴とするパターン形成用積層被膜、

2、感熱線性樹脂被膜層 (A) がネガ型又はポジ型の感熱線性樹脂被膜層 (A) である上記 1 項に記載のパターン形成用積層被膜、

3、感エネルギー線被膜層 (D) がネガ型又はポジ型の感エネルギー線被膜層 (D) である上記 1 項に記載のパターン形成用積層被膜、

4、感熱線性樹脂被膜層 (A) が水、有機溶剤、酸及びアルカリから選ばれる少なくとも 1 種類の化合物を含む処理液に溶解もしくは分散する上記 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用積層被膜、

5、熱線遮蔽層 (C) が水、有機溶剤、酸及びアルカリから選ばれる少なくとも 1 種類の化合物を含む処理液に溶解もしくは分散する上記 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用積層被膜、

6、ネガ型感エネルギー線被膜層 (D) が水、有機溶剤、酸及びアルカリから選ばれる少なくとも 1 種類の化合物を含む処理液に溶解もしくは分散する上記 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用積層被膜、

7、感熱線性樹脂被膜層 (A) が、最終的に形成されるパターンが導電性被膜であることを特徴とする上記 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用積層被膜、

8、感熱線性樹脂被膜層 (A) が、最終的に形成されるパターンが絶縁性被膜であることを特徴とする上記 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用積層被膜、

9、基材表面に感熱線性樹脂被膜層 (A) を形成し、次いで熱線を透過するシート層 (B) を形成し、更に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C)、及び感エネルギー線被膜層 (D) を順次積層することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法、

10、基材表面に、該基材表面と、感熱線性樹脂被膜層 (A)、熱線を透過するシート層 (B)、現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C)、及び感エネルギー線被膜層 (D) を形成した積層物の被膜層 (A) 面とが面接するように積層することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法、

11、基材表面に感熱線性樹脂被膜層 (A) を形成し、次いで該被膜層 (A) の表面と、熱線を透過するシート層 (B) の片面に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C)、及び感エネルギー線被膜層 (D) を形成した積層物の該シート層 (B) 面とが面接するように積層することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法、

12、基材表面に感熱線性樹脂被膜層 (A) を形成し、次いで該被膜層 (A) の表面と、熱線を透過するシート層 (B) の片面に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C) を形成した積層物の該シート層 (B) 面とが面接するように積層し、次いで熱線遮蔽層 (C) 表面に感エネルギー線被膜層 (D) を形成することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法、

13、基材表面に、該基材表面と、感熱線性樹脂被膜層 (A)、熱線を透過するシート層 (B) を形成した積層物の被膜層 (A) 面とが面接するように積層し、次いでシート層 (B) の表面に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C) を形成し、次いで感エネルギー線被膜層 (D) を形成することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法、

14、基材表面に、該基材表面と、感熱線性樹脂被膜層 (A)、熱線を透過するシート層 (B)、及び現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C) を形成した積層物の被膜層 (A) 面とが面接するように積層し、次いで該熱線遮蔽層 (C) の表面に感エネルギー線被膜層 (D) を形成することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法、

15、下記工程

(1) 上記 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の基材表面に感熱線性樹脂被膜層 (A)、熱線を透過するシート層 (B)、現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C)、及び感エネルギー線被膜層 (D) を順次積層してなるパターン形成用積層被膜を使用して、該積層被膜の感エネルギー線被膜層 (D) 表面から所望のパターンが得られるように活性エネルギー線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、(2) 感エネルギー線被膜層 (D) を現像処理することにより不必要な部分の被膜層 (D) を除去してレジストパターン被膜を形成した後、(3) 露出した部分の熱線遮蔽層 (C) を現像処理して除去し、(4) 次いで、熱線を全面照射した後、

(5) 積層被膜の感熱線性樹脂被膜層 (A) から熱線を透過するシート層 (B)、熱線遮蔽層 (C)、及び感エネルギー線被膜層 (D) の積層物を剥離させて、基材表面に熱線感光性樹脂被膜層 (A) を形成させてなる積層物を製造し、(6) 次いで、シート層 (B) を透過した熱線により感光した被膜層 (A) を現像液により現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法、

16、基材表面に感熱線性樹脂被膜層 (A) を形成し、次いで熱線を透過するシート層 (B) を形成し、次いでシート層 (B) の表面に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C) の片面に、感エネルギー線被膜層 (D) を形成した積層物の該シート層 (C) 面とが面接するように積層することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法、

17、基材表面に、該基材表面と、感熱線性樹脂被膜層 (A)、熱線を透過するシート層 (B) を形成した積層物の被膜層 (A) 面とが面接するように積層し、次いでシート層 (B) の表面に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層 (C) の片面に、感エネルギー線被膜層 (D) を形成した積層物の該シート層 (C) 面とが面接するように積層することを特徴とするパターン形成用積層被膜の製造方法に係わる。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明積層被膜で使用する基材は、従来から公知の電気絶縁性のガラス-エポキシ板、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリイミドシート等のプラスチックシートやプラスチック板；これらのプラスチック板やプラスチックシートの表面に銅、アルミニウム等の金属箔を接着することによって、もしくは銅、ニッケル、銀等の金属又は酸化インジウム-錫 (ITO) に代表される導電性酸化物等の化合物を真空蒸着、化学蒸着、メッキ等の方法で導電性被膜を形成したもの：スルーホール部を設けたプラスチック板やプラスチックシートの表面及びスルーホール部に導電性被膜を形成したもの：銅板等の金属板、パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板等が挙げられる。

【0007】本発明積層被膜で使用する感熱線性樹脂被膜層 (A) は、熱線照射されなかった部分の被膜は現像

液により溶解もしくは分散して除去されそして熱線照射された部分の被膜は現像液により溶解もしくは分散せずにレジスト被膜として残るようなネガ型の被膜層、及び熱線照射されなかった部分の被膜は現像液により溶解もしくは分散して除去されずにレジスト被膜として残り、そして熱線照射された部分の被膜は被膜が分解することにより現像液により溶解もしくは分散して被膜を除去するようなポジ型の被膜層である従来から公知のものであれば、特に制限なしに使用することができる。

10 【0008】該ネガ型感熱線性被膜を形成する樹脂組成物について、以下に説明する。ネガ型感熱線性被膜樹脂組成物としては、例えば、熱線硬化性樹脂、反応開始剤とを含有した従来から公知のものを使用することができる。例えば、水酸基含有樹脂/アミノ樹脂、水酸基含有樹脂/ブロックイソシアネート、メラミン樹脂、加水分解性基 (アルコキシシリル基、ヒドロキシシリル基等) 含有珪素樹脂やアクリル系樹脂、エポキシ樹脂/フェノール樹脂、エポキシ樹脂/ (無水) カルボン酸、エポキシ樹脂/ポリアミン、不飽和樹脂/ラジカル重合触媒 (パーオキサイド等)、カルボキシル基 (及び/又は) ヒドロキシフェニル基/エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物等が挙げられる。

【0009】上記した熱線硬化性樹脂としては、一般的に使用されている熱線照射により架橋しうる感光基を有する硬化性樹脂であって、該樹脂中に未露光部の被膜がアルカリ性現像液もしくは酸性現像液により溶解して除去することができるイオン性基 (アニオン性基又はカチオン性基) を有しているものであれば特に限定されるものではない。

30 【0010】熱線硬化性樹脂に含まれる不飽和基としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等が挙げられる。イオン性基としては、例えば、アニオン性基としてはカルボキシル基が代表的なものとして挙げられ、該カルボキシル基の含有量としては樹脂の酸価で約 10~700 mg KOH/g、特に約 20~600 mg KOH/g の範囲のものが好ましい。酸価が約 10 を下回ると現像液の処理による未硬化被膜の溶解性が劣るといった欠点があり、一方酸価が約 700 を上回るとレジスト被膜部 (硬化被膜部) が脱膜し易くなるといった欠点があるので好ましくない。また、カチオン性基としてはアミノ基が代表的なものとして挙げられ、該アミノ基の含有量としては、樹脂のアミン価で約 20~650、特に約 30~600 の範囲のものが好ましい。アミン価が約 20 を下回ると上記と同様に、現像液の処理による未硬化被膜の溶解性が劣る欠点があり、一方、アミン価が約 650 を上回るとレジスト被膜が脱膜し易くなるといった欠点があるので好ましくない。

50 【0011】アニオン性樹脂としては、例えば、ポリカルボン酸樹脂に例えば、グリシジル (メタ) アクリレー

ト等のモノマーを反応させて樹脂中に不飽和基とカルボキシル基を導入したものが挙げられる。また、カチオン性樹脂としては、例えば、水酸基及び第3級アミノ基含有樹脂に、ヒドロキシル基含有不飽和化合物とジイソシアネート化合物との反応物を付加反応させてなる樹脂が挙げられる。

【0012】上記したアニオン性樹脂及びカチオン性樹脂については、特開平3-223759号公報の光硬化性樹脂に記載されているので引用をもって詳細な記述に代える。

【0013】反応開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルキサントン、チオキサントン、アントラキノンの芳香族カルボニル化合物；アセトフェノン、プロピオフェノン、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、 α 、 α' -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-1-シクロヘキシルアセトフェノン、ジアセチルアセトフェノン、アセトフェノンなどのアセトフェノン類；ベンゾイルパーオキサイド、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t -ブチルハイドロパーオキサイド、ジ- t -ブチルジパーオキシソフタレート、3, 3', 4, 4'-テトラ（ t -ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンなどの有機過酸化物；ジフェニルヨードブロマイド、ジフェニルヨードニウムクロライドなどのジフェニルハロニウム塩；四臭化炭素、クロロホルム、ヨードホルムなどの有機ハロゲン化合物；3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-1, 3, 5-トリアジンベンズアントロンなどの複素環式及び多環式化合物；2, 2'-アゾ（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサノ-1-カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）などのアゾ化合物；鉄-アレン錯体（ヨーロッパ特許152377号公報参照）；チタノセン化合物（特開昭63-221110号公報参照）ビスイミダゾール系化合物；N-アリアルグリニル系化合物；アクリジン系化合物；芳香族ケトン／芳香族アミンの組み合わせ；ペルオキシケタール（特開平6-321895号公報参照）等が挙げられる。上記した反応開始剤の中でも、ジ- t -ブチルジパーオキシソフタレート、3, 3', 4, 4'-テトラ（ t -ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、鉄-アレン錯体及びチタノセン化合物は架橋もしくは重合に対して活性が高いのでこのものを使用することが好ましい。

【0014】また、商品名としては、例えば、イルガキュア651（チバガイギー社製、商品名、アセトフェノン系光（熱）ラジカル重合開始剤）、イルガキュア184（チバガイギー社製、商品名、アセトフェノン系光（熱）ラジカル重合開始剤）、イルガキュア1850

（チバガイギー社製、商品名、アセトフェノン系光（熱）ラジカル重合開始剤）、イルガキュア907（チバガイギー社製、商品名、アミノアルキルフェノン系光（熱）ラジカル重合開始剤）、イルガキュア369（チバガイギー社製、商品名、アミノアルキルフェノン系光（熱）ラジカル重合開始剤）、ルシリンTPO（BASF社製、商品名、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド）、カヤキュアDET XS（日本化薬（株）社製、商品名）、CGI-784

10 （チバガイギー社製、商品名、チタン錯体化合物）などが挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせ使用することができる。

【0015】反応開始剤の配合割合は、熱硬化性樹脂100重量部に対して0.1～25重量部、好ましくは0.2～10重量部である。

【0016】上記した以外に、飽和樹脂を使用することができる。該飽和樹脂としては、熱硬化性樹脂組成物の溶解性（レジスト被膜のアルカリ現像液に対する溶解性や熱硬化被膜の除去で使用する、例えば、強アルカリ液に対する溶解性の抑制剤）を抑制するために使用することができる。このものとしては、例えば、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、天然樹脂、合成ゴム、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂等が含まれる。これらの樹脂は1種又は2種以上合わせて用いることができる。

【0017】該樹脂組成物は有機溶剤、水に溶解もしくは分散させてなる組成物により得られる。上記した有機溶剤としては、例えば、ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、芳香族炭化水素類、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。また、このものは、例えば、ローラー、ロールコーター、スピンコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピン塗装等の手段により塗布することができる。次いで、必要に応じてセッティングした後、乾燥することによりレジスト被膜を得ることができる。

【0018】また、水性のネガ型感熱線性樹脂組成物は、上記したネガ型感熱線性樹脂組成物を水に溶解もしくは分散することによって得られる。

【0019】ネガ型感熱線性樹脂組成物の水溶化又は水分散化は、熱線硬化性樹脂中のアニオン性基（例えば、カルボキシル基）をアルカリ（中和剤）で中和、もしくは熱線硬化性樹脂組成物中のカチオン性基（例えば、アミノ基）を酸（中和剤）で中和することによって行われる。また、水現像可能な組成物はそのまま水に分散もしくは水に溶解して製造できる。

【0020】また、上記した以外に従来から公知の水現像性熱線硬化性樹脂組成物を使用することができる。このものとしては、例えば、ノボラックフェノール型エポ

9
キシ樹脂に熱線硬化性不飽和基とイオン形成基を有する水性樹脂が使用できる。該樹脂は、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂が有する一部のエポキシ基と（メタ）アクリル酸とを付加させることにより光重合性を樹脂に含有させ、且つ該エポキシ基と例えば第3級アミン化合物とを反応させることにより水溶性のオニウム塩基とを形成させることにより得られる。このものは、露光された部分は熱線硬化して水に溶解しないが未露光部分はイオン形成基により水現像が可能となる、また、このものを後加熱（例えば、約140～200℃で10～30分間）を行うことにより該イオン形成基が揮発することにより塗膜が疎水性となるので、上記したアルカリや酸現像性感光性組成物のようにレジスト塗膜中に親水基（カルボキシル基、アミノ基等）やこれらの塩（現像液による塩）を有さないレジスト性に優れた被膜を形成することができる。また、ノボラックフェノールエポキシ樹脂以外に、例えばグリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルアルキル（メタ）アクリレート、ビニルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有ラジカル重合性不飽和モノマーの同重合体もしくはこれらの1種以上のモノマーとその他のラジカル重合性不飽和モノマー（例えば、炭素数1～24のアルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリル酸エステル類、ラジカル重合性不飽和芳香族化合物など）との共重合体と上記と同様にして（メタ）アクリル酸とを付加させることにより熱線硬化性樹脂に含有させ、且つ該エポキシ基と例えば第3級アミン化合物とを反応させることにより水溶性のオニウム塩基とを形成させることにより得られるラジカル重合体も使用することができる。

【0021】ネガ型感熱線性樹脂被膜の現像処理としては、ネガ型感熱線性樹脂組成物が、アニオン性の場合にはアルカリ性現像処理がおこなわれ、また、カチオン性の場合には酸性現像処理がおこなわれる。また、樹脂自体が水に溶解するもの（例えば、オニウム塩基含有樹脂等）は水現像処理を行うことができる。

【0022】また、ネガ型感熱線性樹脂被膜はそれ自体導電性であっても絶縁性であっても構わない。更に該被膜に導電性や絶縁性を付与させるために必要に応じて導電性材料（従来から公知の導電性顔料、例えば銀、銅、鉄、マンガ、ニッケル、アルミニウム、コバルト、クロム、鉛、亜鉛、ビスマス、ITO等の金属類、これらの1種以上合金類、これらの酸化物、また絶縁材料表面にこれらの導電材料がコーティング、蒸着物等）や絶縁性材料（プラスチック微粉末、絶縁性無機粉末等）を配合することができる。絶縁性被膜は、通常、最終的に形成される塗膜の体積固有抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ を越えるものの、特に $10^{10} \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲のものであって、そして導電性被膜は、通常、最終的に形成される塗膜の体積固有抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満、特に $10^8 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲のものが好ましい。

【0023】該ポジ型感熱線性樹脂被膜層を形成する樹脂組成物について、以下に説明する。該ポジ型感熱線性樹脂組成物としては、例えば、酸発生剤及び樹脂を含むものが使用できる。該樹脂は熱線により発生した酸により分解して樹脂の極性、分子量等の性質が変化し、これによりアルカリ性、酸性水性現像液、水現像液、有機溶剤現像液に対して溶解性を示すようになるものである。また、これらのものには更に現像液の溶解性を調製するその他の樹脂等を必要に応じて配合することができる。

【0024】ポジ型感熱線性樹脂組成物としては、例えば、イオン形成基を有するアクリル樹脂等の基体樹脂にキノンジアジドスルホン酸類をスルホン酸エステル結合を介して結合させた樹脂を主成分とする組成物（特開昭61-206293号公報、特開平7-133449号公報等参照）、即ち照射光によりキノンジアジド基が熱分解してケテンを経由してインデンカルボン酸を形成する反応を利用したナフトキノンジアジド感活性エネルギー線系組成物：加熱によりアルカリ性現像液や酸性現像液に対して不溶性の架橋被膜を形成し、更に熱線照射により酸基を発生する酸発生剤により架橋構造が切断されて照射部がアルカリ性現像液や酸性現像液に対して可溶性となるメカニズムを利用したポジ型感活性エネルギー線性組成物（特開平6-295064号公報、特開平6-308733号公報、特開平6-313134号公報、特開平6-313135号公報、特開平6-313136号公報、特開平7-146552号公報等参照）等が代表的なものとして挙げられる。

【0025】上記したポジ型感熱線性樹脂については、上記した公報に記載されているので引用をもって詳細な記述に代える。

【0026】また、酸発生剤は、熱線照射により酸を発生する化合物であり、この発生した酸を触媒として、樹脂を分解させるものであり、従来から公知のものを使用することができる。このものとしては、例えば、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、セレンニウム塩等のオニウム塩類、鉄-アレン錯体類、ルテニウムアレン錯体類、シラノール-金属錯体類、トリアジン化合物類、ジアジドナフトキノ化合物類、スルホン酸エステル類、スルホン酸イミドエステル類、ハロゲン系化合物類等を使用することができる。また、上記した以外に特開平7-146552号公報、特願平9-289218号に記載の酸発生剤も使用することができる。この酸発生剤成分は、上記した樹脂との混合物であっても樹脂に結合したものであっても構わない。酸発生剤の配合割合は、樹脂100重量部に対して約0.1～40重量部、特に約0.2～20重量部の範囲で含有することが好ましい。

【0027】該樹脂組成物は有機溶剤、水に溶解もしくは分散させてなる組成物により得られる。上記した有機溶剤としては、例えば、ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、芳香族炭化水素類、アルコール

類、ハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。また、このものは、例えば、ローラー、ロールコーター、スピンコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピン塗装等の手段により塗布することができる。次いで、必要に応じてセッティングした後、乾燥することによりレジスト被膜を得ることができる。また、水性のポジ型感熱線性樹脂組成物は、上記したポジ型感熱線性樹脂組成物を水に溶解もしくは分散することによって得られる。

【0028】ポジ型感熱線性樹脂組成物の水溶化又は水分散化は、樹脂中のアニオン性基（例えば、カルボキシ基）をアルカリ（中和剤）で中和、もしくは樹脂中のカチオン性基（例えば、アミノ基）を酸（中和剤）で中和することによって行われる。また、水現像可能な組成物はそのまま水に分散もしくは水に溶解して製造できる。

【0029】ポジ型感熱線性樹脂組成物は、必要に応じてセッティング等を行って、約50～130℃の範囲の温度で乾燥を行うことによりポジ型感熱線性被膜を形成することができる。上記した現像処理としては、ポジ型感熱線性樹脂組成物が、アニオン性の場合にはアルカリ現像処理がおこなわれ、また、カチオン性の場合には酸現像処理がおこなわれる。また、前記したような樹脂自体が水に溶解するもの（例えば、オニウム塩基含有樹脂等）は水現像処理を行うことができる。

【0030】また、ポジ型感熱線性樹脂被膜はそれ自体導電性であっても絶縁性であっても構わない。更に該被膜に導電性や絶縁性を付与させるために必要に応じて導電性材料（従来から公知の導電性顔料、例えば銀、銅、鉄、マンガン、ニッケル、アルミニウム、コバルト、クロム、鉛、亜鉛、ビスマス、ITO等の金属類、これらの1種以上合金類、これらの酸化物、また絶縁材料表面にこれらの導電材料がコーティング、蒸着物等）や絶縁性材料（プラスチック微粉末、絶縁性無機粉末等）を配合することができる。絶縁性被膜は、通常、最終的に形成される塗膜の体積固有抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ を越えるもの、特に $10^{10} \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲のものであって、そして導電性被膜は、通常、最終的に形成される塗膜の体積固有抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満、特に $1 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲のものが好ましい。

【0031】感熱線性樹脂被膜の膜厚は、用途に応じて適宜決定すれば良いが、通常、約 $1 \mu\text{m} \sim 約5 \text{mm}$ 、特に約 $2 \mu\text{m} \sim 約500 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましい。

【0032】本発明積層被膜で使用するシート層（B）は、熱線を透過するシート層であれば特に制限なしに従来から公知のものを使用することができる。このものとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、セルロース系、ポリウレタン、ポリアクリレート、アラミド、カプトン、ポリメチルペンテン、ポリエチレ

ン、ポリプロピレン等のシートの何れも使用できるが、特にポリエチレンテレフタレートシートを使用することが好ましい。シート層の膜厚は、通常約 $10 \mu\text{m} \sim 約5 \text{mm}$ 、特に約 $15 \mu\text{m} \sim 約500 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましい。

【0033】本発明で使用する熱線遮蔽層（C）は、シート層（B）と感エネルギー線被膜層（D）との間に形成された層であり、該被膜層（D）の上層表面から照射した活性エネルギー線を熱線遮蔽層（C）を現像処理によりパターンニングされた熱線遮蔽層により吸収及び／又は反射することにより下層の感エネルギー線被膜層（D）のパターン形成が可能ないように設けられた層である。

【0034】熱線遮蔽層（C）は、上記した様に被膜層（D）の上層表面から照射したエネルギー線を吸収及び／又は反射することにより活性エネルギー線照射による下層の被膜層（A）を実質的に硬化させないように、あるいは分解させないように設けられ、また熱線遮蔽層（C）自体水、有機溶剤、アルカリ、酸等の処理液に溶解もしくは分散して被膜層（A）と同様のパターンを形成することができるものである。

【0035】熱線遮蔽層（C）としては、照射されるエネルギー線を吸収するもの、例えば、吸収剤（可視光線吸収剤、熱線吸収剤、熱線吸収剤等）、着色剤（着色顔料、着色染料等）、充填剤等を熱線遮蔽層（C）中に含有させたものを使用することができる。使用される吸収剤、着色剤、充填剤の種類は照射されるエネルギー線の種類に応じて適宜選択することができる。

【0036】上記熱線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、シュウ酸アニリド系、シアノアクリレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等が挙げられる。

【0037】上記着色剤としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、鉛白、塩基性硫酸鉛、硫酸鉛、リトボン、硫化亜鉛、アンチモン白などの白色顔料；カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボンプブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラックなどの黒色顔料；ナフトールエローS、ハンザエロー10G、パーマネントエロー、パーマネントオレンジなどの橙色顔料；酸化鉄、アンバーなどの褐色顔料；ベンガラ、鉛丹、パーマネントレッド、キナクリドン系赤顔料などの赤色顔料；コバルト紫、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキなどの紫色顔料、群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルーなどの青色顔料；クロムグリーン、フタロシアニングリーンなどの緑色顔料などが挙げられる。

【0038】上記充填剤としては、例えば、バリタ粉、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、珪藻土、タル

ク、炭酸マグネシウム、アルミナホワイト、マイカ粉などが挙げられる。

【0039】また、使用される吸収剤、着色剤、充填剤の配合割合は照射されるエネルギー線の強度や熱線遮蔽層 (C) 膜厚に応じて適宜決めればよいが、通常、吸収剤では層中に 0.01 重量%~50 重量%、好ましくは 0.02 重量%~30 重量%の範囲であり、また、着色剤及び充填剤の場合には 0.5 重量%~90 重量%、好ましくは 1 重量%~50 重量%の範囲である。

【0040】エネルギー線を反射する熱線遮蔽層 (C) としては、例えば、該被膜層 (A) に照射されるエネルギー線を反射する反射剤 (鱗片状金属顔料等) 等を含

有したものを使用することができる。
【0041】上記反射剤としては、例えば、(鱗片状) アルミニウム粉、ブロンズ粉、銅粉、錫粉、鉛粉、亜鉛末、リン化鉄、パール状金属コーティング雲母粉、マイカ状酸化鉄などの金属粉顔料および金属光沢顔料が挙げられる。

【0042】また、使用される反射剤の配合割合は照射されるエネルギー線の強度や熱線遮蔽層 (C) 膜厚に応じて適宜決めればよいが、通常、層中に 0.5 重量%~90 重量%、好ましくは 1 重量%~50 重量%の範囲内に入ることが望ましい。上記したエネルギー線の吸収剤及び反射剤はお互いに組み合わせて使用することができる。

【0043】上記した水に溶解もしくは分散できる熱線遮蔽層 (C) としては、例えば、かんしょ澱粉、ばれいしょ澱粉、小麦澱粉、コーン澱粉などの澱粉質、こんにゃくなどのマンナン、ふのり、寒天、アルギン酸ナトリウムなど海藻類、にかわ、ゼラチン、カゼイン、コラーゲンなどの蛋白質等の如き天然高分子；ビスコース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース、可溶性澱粉、カルボキシメチル澱粉などの澱粉などの半合成樹脂類；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレンオキシド、水溶性フェノール、水溶性メラミン、ポリアクリル酸ナトリウム、水溶性ポリエステル樹脂、アクリルエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョンなどの合成樹脂類などを樹脂成分とするものが挙げられる。

【0044】上記した有機溶剤に溶解もしくは分散できる熱線遮蔽層 (C) としては、例えば、油性フェノール、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フタル酸樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、ウレタン樹脂などの有機溶剤に溶解もしくは分散できる樹脂を成分とするものが挙げられる。

【0045】上記したアルカリ処理液に溶解もしくは分散できる熱線遮蔽層 (C) としては、例えば、カルボキシル基、燐酸基等の酸性親水基を有するアニオン系樹脂

成分で形成されたものが挙げられる。このような樹脂で形成された層はアニオン系樹脂がアルカリ処理液により中和されることにより該処理液に分散、溶解してフィルター層が除去される。該熱線遮蔽層 (C) を形成する樹脂組成物としては、例えば、アニオン系樹脂を塩基性化合物 (アミン化合物、アンモニア、アルカリ金属化合物等) で中和してなるアニオン系樹脂中和物で形成することができる。

【0046】該アニオン系樹脂としては、例えば、酸基含有アクリル樹脂、酸基含有ポリエステル樹脂、酸基含有アルキド樹脂、酸基含有エポキシポリエステル樹脂、酸基含有ウレタン樹脂、酸基含有ビニル樹脂、酸基含有有機珪素系樹脂、酸基含有フェノール系樹脂、酸基含有フッ素系樹脂及びこれらの2種以上の変性樹脂等が挙げられる。

【0047】酸性基としてはカルボキシル基が代表的なものとして挙げられ、該カルボキシル基の含有量としては樹脂の酸価で約 10~700 mg KOH/g、特に約 20~600 mg KOH/g の範囲のものが好ましい。

酸価が約 10 を下回るとアルカリ現像液の処理によるフィルター層の脱層性が劣り解像度に優れたパターンが形成できないといった欠点があり、一方酸価が約 700 を上回ると逆にフィルター層が余分な箇所まで脱層されるので解像度に優れたパターンが形成できないといった欠点があるので好ましくない。

【0048】上記した酸処理液に溶解もしくは分散できる熱線遮蔽層 (C) としては、例えば、塩基性基などの親水基を有するカチオン系樹脂成分で形成されたものが挙げられる。このような樹脂で形成された層はカチオン系樹脂が酸処理液により中和されることにより該処理液に分散、溶解して熱線遮蔽層 (C) が除去される。該熱線遮蔽層 (C) を形成する樹脂組成物としては、例えば、カチオン系樹脂を酸性化合物 (有機酸化合物、無機酸化合物等) で中和してなるカチオン系樹脂中和物により形成することができる。

【0049】該カチオン系樹脂としては、例えば、塩基性基含有アクリル樹脂、塩基性基含有ポリエステル樹脂、塩基性基含有アルキド樹脂、塩基性基含有エポキシポリエステル樹脂、塩基性基含有ウレタン樹脂、塩基性基含有ビニル樹脂、塩基性基含有有機珪素系樹脂、塩基性基含有フェノール系樹脂、塩基性基含有フッ素系樹脂、アルカリ珪酸塩樹脂及びこれらの2種以上の変性樹脂等が挙げられる。

【0050】アルカリ性基としてはアミノ基が代表的なものとして挙げられ、該アミノ基の含有量としては、フィルター層形成用樹脂のアミン価で約 20~650、特に約 30~600 の範囲のものが好ましい。アミン価が約 20 を下回ると上記と同様にフィルター層の脱層性が劣り解像度に優れたパターンが形成できないといった欠点があり、一方アミン価が約 650 を上回ると逆にフィ

ルター層が余分な箇所まで脱層されるので解像度に優れたパターンが形成できないといった欠点があるので好ましくない。

【0051】アルカリ性処理液としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アンモニア、苛性ソーダー、苛性カリ、メタ珪酸ソーダー、メタ珪酸カリ、炭酸ソーダー、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の水性液が挙げられる。

【0052】酸性処理液としては、例えば、ギ酸、クロトン酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の水性液が挙げられる。これらの処理液の酸性又はアルカリ性物質の濃度は、通常0.05～10重量%の範囲が好ましい。

【0053】有機溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの炭化水素系、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルピニルエーテル、ジオキサン、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルピトール、ジエチレングルコールモノエチルエーテル等のエーテル系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系、ピリジン、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド等のその他の溶剤等が挙げられる。

【0054】現像処理液の処理条件は、特に制限されるものではないが、通常、感エネルギー線被膜層の現像は現像液温度10～50℃程度、好ましくは15～40℃程度で現像時間10秒～20分程度、好ましくは15秒～15分程度でおこなうことができる。

【0055】本発明で使用する感エネルギー線被膜層(D)は、活性エネルギー線が照射された箇所が硬化もしくは分解することにより現像液による溶解性が異なり、それによりレジストパターン被膜を形成することができるものであれば、従来から公知のものを特に制限なしに使用することができる。

【0056】上記したものとしては、例えば、有機溶剤系ポジ型感光性樹脂組成物、有機溶剤系ネガ型感光性樹脂組成物、水性ポジ型感光性樹脂組成物、水性ネガ型感光性樹脂組成物等の液状レジスト感光性樹脂組成物、ネガ型感熱線性樹脂組成物、ポジ型感熱線性樹脂組成物等

が挙げられる。

【0057】上記した感エネルギー線の組成物において、特に感光性樹脂組成物として可視光線型及び熱線硬化型のネガ型もしくはポジ型のタイプが好ましい。ネガ型及びポジ型において感熱線タイプとしては前記感熱線性樹脂被膜層(A)を形成する樹脂組成物と同様のものを使用することができる。また、ネガ型及びポジ型の感可視光線型のものとしては、上記被膜層(A)を形成する樹脂組成物に光増感剤を配合したものを使用することができる。該光増感剤としては、従来から公知の光増感色素を使用することができる。このものとしては、例えば、チオキサンテン系、キサンテン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアン系、3-置換クマリン系、3,4-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、メロシアン系、ケトクマリン系、フマリル系、ボレート系等の色素が挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。ボレート系光増感色素としては、例えば、特開平5-241338号公報、特開平7-5685号公報及び特開平7-225474号公報等に記載のものが挙げられる。光増感剤の配合割合は、被膜層中(D)(固形分)に約0.1～20重量%、好ましくは約0.2～10重量%の範囲である。

【0058】また、感熱線性樹脂組成物である感熱線性樹脂組成物は、赤外線等の熱線により架橋もしくは分解する樹脂組成物を有機溶剤もしくは水に溶解もしくは分散したものである。この樹脂組成物としては、従来から公知のものを使用することができ、例えば、水酸基含有樹脂/アミノ樹脂、水酸基含有樹脂/ブロックイソシアネート、メラミン樹脂、加水分解性基(アルコキシシリル基、ヒドロキシシリル基等)含有珪素樹脂やアクリル系樹脂、エポキシ樹脂/フェノール樹脂、エポキシ樹脂/(無水)カルボン酸、エポキシ樹脂/ポリアミン、不飽和樹脂/ラジカル重合触媒(パーオキサイド等)、カルボキシ基(及び/又は)ヒドロキシフェニル基/エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物等が挙げられる。また、これらのものに熱酸発生剤(例えば、上記光酸発生剤と同様のもの)を配合してポジ型として使用することができる。

【0059】感エネルギー線被膜層(D)を形成するには該樹脂組成物は有機溶剤、水に溶解もしくは分散させる組合物が使用できる。上記した有機溶剤としては、例えば、ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、芳香族炭化水素類、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。

【0060】また、このものは、例えば、ローラー、ロールコーター、スピンコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピン塗装等の手段により塗布することができる。次いで、

必要に応じてセッティングした後、乾燥することによりレジスト被膜を得ることができる。

【0061】また、レジスト被膜は光で露光し硬化させる前の材料表面に予めカバーコート層を設けておくことができる。このカバーコート層は空気中の酸素を遮断して露光によって発生したラジカルが酸素によって失活するのを防止し、露光による感光材料の硬化を円滑に進めるために形成されるものである。感エネルギー線被膜層(D)の膜厚は、通常、約 $1\mu\text{m}$ ～約 $500\mu\text{m}$ 、特に約 $2\mu\text{m}$ ～約 $100\mu\text{m}$ の範囲内が好ましい。

【0062】本発明のパターン形成用積層被膜の製造方法は、下記1～8のいずれの方法においても製造することができる。

1、基材表面に感熱線性樹脂被膜層(A)を形成し、次いで熱線を透過するシート層(B)を形成し、更に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層(C)、及び感エネルギー線被膜層(D)を順次積層することにより製造できる。被膜層(A)は上記した如く被膜層(A)を形成する樹脂組成物を基材表面に塗装するか、あるいはラミネートするか、もしくは必要に応じて被膜層(A)に感光性、または感熱線性の粘着剤(接着剤)層を設けることにより、また、シート層(B)は被膜層(A)の表面に該シートを熱ラミネートするかもしくは必要に応じてシート層(B)表面に感圧性又は感熱線性の粘着剤(接着剤)層を設けておき、そしてこの層を利用して貼り付けることができる。また、熱線遮蔽層(C)は熱線遮蔽層(C)を形成する組成物を塗装するか、あるいはラミネートするか、もしくは必要に応じて被膜層(C)に感光性、または感熱線性の粘着剤(接着剤)層を設けることにより、感エネルギー線被膜層(C)は熱線遮蔽層(C)の表面に感エネルギー線被膜層(D)を形成する樹脂組成物を塗装するか、あるいはラミネートするか、もしくは必要に応じて被膜層(D)に感光性、または感熱線性の粘着剤(接着剤)層を設けることにより積層することができる。

【0063】2、基材表面に、該基材表面と、感熱線性樹脂被膜層(A)、熱線を透過するシート層(B)、現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層(C)、及び感エネルギー線被膜層(D)を形成した積層物の被膜層(A)面とが面接するように積層することにより製造できる。該積層物は、例えば、シート層(B)の片面に被膜層(A)用樹脂組成物を塗装し必要に応じて乾燥した後、次いでもう一方の片面に遮蔽層(C)用樹脂組成物を塗装、乾燥し、次いで感エネルギー線被膜層(D)用樹脂組成物を塗装することにより製造できる。更に、該積層物の被膜層(A)を基材表面に貼付けるには、例えば、熱ラミネートすることにより、又は粘着剤、接着剤を介して貼付けることができる。

【0064】3、基材表面に感熱線性樹脂被膜層(A)を形成し、次いで該被膜層(A)の表面と、熱線を透過

するシート層(B)の片面に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層(C)、及び感エネルギー線被膜層

(D)を形成した積層物の該シート層(B)面とが面接することにより製造できる。感熱線性樹脂被膜層(A)は感熱線性樹脂被膜層(A)用樹脂組成物を基材表面に塗装、乾燥するか、あるいはラミネートするか、もしくは必要に応じて被膜層(A)に感光性、または感熱性の粘着剤(接着剤)層を設けることにより得られる。上記積層物は熱線を透過するシート層(B)の片面に熱線遮蔽層(C)用樹脂組成物を塗装、乾燥し、次いで感エネルギー線被膜層(D)用樹脂組成物を塗装、乾燥することにより得られる。更に、該積層物のシート層(B)と被膜層(A)を貼付けるには、例えば、熱ラミネートすることにより、又は粘着剤、接着剤を介して貼付けることができる。

【0065】4、基材表面に感熱線性樹脂被膜層(A)を形成し、次いで該被膜層(A)の表面と、熱線を透過するシート層(B)の片面に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層(C)を形成した積層物の該シート層(B)面とが面接するように積層し、次いで熱線遮蔽層(C)表面に感エネルギー線被膜層(D)を形成することにより製造できる。感熱線性樹脂被膜層(A)は感熱線性樹脂被膜層(A)用樹脂組成物を基材表面に塗装、乾燥することにより得られる。熱線を透過するシート層(B)の片面に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層(C)を形成した積層物はシート層(B)表面に遮蔽層(C)用樹脂組成物を塗装、乾燥することにより得られる。また、被膜層(A)と積層物の該シート層(B)は、例えば、熱ラミネートすることにより、又は粘着剤、接着剤を介して貼付けることができる。次いで得られた熱線遮蔽層(C)表面に感エネルギー線被膜層(D)用樹脂組成物を塗装、乾燥するか、あるいはラミネートするか、もしくは必要に応じて被膜層(D)に感光性、または感熱性の粘着剤(接着剤)層を設けることにより得られる。

【0066】5、基材表面に、該基材表面と、感熱線性樹脂被膜層(A)、熱線を透過するシート層(B)を形成した積層物の被膜層(A)面とが面接するように積層し、次いでシート層(B)の表面に現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層(C)を形成し、次いで感エネルギー線被膜層(D)を形成することにより製造できる。感熱線性樹脂被膜層(A)と熱線を透過するシート層(B)を形成した積層物はシート層(B)表面に被膜層(A)用樹脂組成物を塗装、乾燥することにより得られる。基材表面と積層物の被膜層(A)面との面接は、例えば、熱ラミネートすることにより、又は粘着剤、接着剤を介して貼付けることができる。熱線遮蔽層(C)及び感エネルギー線被膜層(D)はこれらの層を形成する樹脂組成物を塗装、乾燥するか、あるいはラミネートするか、もしくは必要に応じて被膜層(C)及び(D)

に感光性、または感熱性の粘着剤（接着剤）層を設けることにより製造できる。

【0067】6、基材表面に、該基材表面と、感熱線性樹脂被膜層（A）、熱線を透過するシート層（B）、及び現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層（C）を形成した積層物の被膜層（A）面とが面接するように積層し、次いで該熱線遮蔽層（C）の表面に感エネルギー線被膜層（D）を形成することにより製造できる。感熱線性樹脂被膜層（A）、熱線を透過するシート層（B）及び熱線遮蔽層（C）を形成した積層物はシート層

（B）表面に被膜層（A）用樹脂組成物を塗装、乾燥し、シート層（B）のもう一方の片面に熱線遮蔽層（C）用樹脂組成物を塗装、乾燥することにより得られる。基材表面と積層物の被膜層（A）面との面接は、例えば、熱ラミネートすることにより、又は粘着剤、接着剤を介して貼付けることができる。感エネルギー線被膜層（D）はこの層を形成する樹脂組成物を塗装、乾燥するか、あるいはラミネートするか、もしくは必要に応じて被膜層（D）に感光性、または感熱性の粘着剤（接着剤）層を設けることにより製造できる。

【0068】7、基材表面に、感熱線性樹脂被膜層（A）を形成し、次いで熱線を透過するシート層（B）を形成し、次いで該被膜層（B）の表面と、現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層（C）の片面に感エネルギー線被膜層（D）を形成した積層物の該シート層

（C）面とが面接するように積層することにより製造できる。被膜層（A）は上記した如く被膜層（A）を形成する樹脂組成物を基材表面に塗装するか、あるいはラミネートするか、もしくは必要に応じて被膜層（A）に感光性、または感熱性の粘着剤（接着剤）層を設けることにより、また、シート層（B）は被膜層（A）の表面に該シートを熱ラミネートするかもしくは必要に応じてシート層（B）表面に感圧性又は感熱性の粘着剤（接着剤）層を設けておき、そしてこの層を利用して貼り付けることができる。現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層（C）及び感エネルギー線被膜層（D）形成した積層物は、熱線遮蔽層（C）の片面に感エネルギー線被膜層（D）用樹脂組成物を塗装することにより得られる。シート層（B）表面と積層物の被膜層（C）面との面接は、例えば、熱ラミネートすることにより、又は粘着剤、接着剤を介して貼付けることができる。

【0069】8、基材表面に、該基材表面と、感熱線性樹脂被膜層（A）、熱線を透過するシート層（B）を形成した積層物の被膜層（A）面とが面接するように積層し、次いで該被膜層（B）の表面と、現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層（C）の片面に感エネルギー線被膜層（D）を形成した積層物の該シート層（C）面とが面接するように積層することにより製造できる。感熱線性樹脂被膜層（A）と熱線を透過するシート層

（B）を形成した積層物はシート層（B）表面に被膜層

（A）用樹脂組成物を塗装、乾燥することにより得られる。基材表面と積層物の被膜層（A）面との面接は、例えば、熱ラミネートすることにより、又は粘着剤、接着剤を介して貼付けることができる。現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層（C）及び感エネルギー線被膜層（D）形成した積層物は、熱線遮蔽層（C）の片面に感エネルギー線被膜層（D）用樹脂組成物を塗装することにより得られる。シート層（B）表面と積層物の被膜層（C）面との面接は、例えば、熱ラミネートすることにより、又は粘着剤、接着剤を介して貼付けることができる。

【0070】本発明のパターン形成方法は、下記工程

（1）基材表面に感熱線性樹脂被膜層（A）、熱線を透過するシート層（B）、現像液によりパターン形成可能な熱線遮蔽層（C）、及び感エネルギー線被膜層（D）を順次積層してなるパターン形成用積層被膜を使用して、該積層被膜の感エネルギー線被膜層（D）表面から所望のパターンが得られるように活性エネルギー線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、（2）感エネルギー線被膜層（D）を現像処理することにより不要な部分の被膜層（D）を除去してレジストパターン被膜を形成した後、（3）露出した部分の熱線遮蔽層

（C）を現像処理して除去し、（4）次いで、熱線を全面照射した後、（5）積層被膜の感熱線性樹脂被膜層（A）から熱線を透過するシート層（B）、熱線遮蔽層（C）、及び感エネルギー線被膜層（D）の積層物を剥離させて、基材表面に感熱線性樹脂被膜層（A）を形成させてなる積層物を製造し、（6）次いで、シート層（B）を透過した熱線により照射した被膜層（A）を現像液により現像する工程を含むパターン形成方法である。

【0071】活性エネルギー線に使用される光源としては、例えば、特に制限なしに超高压、高压、中压、低压の水銀灯、ケミカルランプ灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、タングステン灯等やアルゴンレーザー（488nm）、YAG-SHGレーザー（532nm）、UVレーザー（351～364nm）に発振線を持つレーザーも使用できる。

【0072】熱線としては、例えば、半導体レーザー（830nm）、YAGレーザー（1.06μm）、赤外線等が挙げられる。

【0073】被膜（A）、遮蔽層（C）及び被膜層（D）に使用される現像液は被膜がアニオン性の場合にはアルカリ性現像液で処理がおこなわれ、また、カチオン性の場合には酸性現像液で処理がおこなわれる。また、被膜の性質に応じて有機溶剤や水でも現像することができる。

【0074】現像処理は、例えば 現像液を約10～80℃、好ましくは約15～50℃の液温度で約10秒～60分間、好ましくは約30秒～30分間吹き付けや浸

漬することにより行うことができる。

【0075】アルカリ性現像液としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アンモニア、苛性ソーダー、苛性カリ、メタ珪酸ソーダー、メタ珪酸カリ、炭酸ソーダー、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の水性液が挙げられる。

【0076】酸性現像液としては、例えば、ギ酸、クロトン酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、塩酸、硫酸、硝酸、燐酸等の水性液が挙げられる。

【0077】有機溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの炭化水素系、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルビニルエーテル、ジオキサン、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルピトール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系、ピリジン、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド等のその他の溶剤等が挙げられる。

【0078】本発明方法は、例えば、ブラックマトリックスパターン、カラーフィルター用パターン、電子部品被覆用パターン（ソルダー用被膜）、セラミックや蛍光体のパターン、表示パネルの隔壁パターン等の如き基材表面に形成するパターンや配線用プラスチック基板、ビルドアップ用プラスチック基板等の如き絶縁性基材やこれらに設けられる導電性パターン等に適用することができる。

【0079】

【実施例】実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、部及び%は重量基準である。

感熱線性組成物(i)の製造例

熱線硬化性樹脂（高分子バインダー）として、アクリル樹脂（樹脂酸価155mg KOH/g、メチルメタクリレート/ブチルアクリレート/アクリル酸=40/40/20重量比）にグリシジルメタクリレート24重量部を反応させてなる熱線硬化性樹脂（樹脂固形分55重量%、プロピレングリコールモノメチルエーテル有機溶媒、樹脂酸価50mg KOH/g、数平均分子量約2万）100部（固形分）に光重合性開始剤（CGI-7

84、商品名、チバガイギー社製、チタノセン化合物）10部、（V-59）10部を配合して感光液を調製して組成物(i)（固形分15%）を得た。

【0080】熱線遮蔽層用樹脂組成物(ii)の製造例
ポリビニルアルコール100重量部、カーボンブラック顔料20重量部の黒ペースト組成を水に溶解、分散した固形分40%の水溶性組成物。

【0081】可視光線感光性組成物(iii)の製造例
上記感熱線性組成物(i)固形分100重量部に対して光増感色素としてNKX-1595（光増感色素、

（株）日本感光色素研究所社製、クマリン系色素、商品名）1.5部を配合して感光液を調製して組成物(iii)（固形分15%）を得た。

【0082】実施例1

(1) 銅箔(200×200×1.1mm)上に感熱線性組成物(i)をバーコーターにて塗布し、80℃で10分間予備乾燥させて膜厚約30μmの感熱線性樹脂被膜(i)を形成した。次いで形成した被膜表面にポリエチレンテレフタレートシート(38μm)を貼付け、次いで熱線遮蔽層用樹脂組成物(ii)を乾燥膜厚が6μmになるようにローラー塗装し、65℃で10分間乾燥させて熱線遮蔽層(ii)を形成し、更にこの上から可視光感光性組成物(iii)をバーコーターにて塗布し、80℃で10分間予備乾燥させて膜厚約30μmの可視光感光性被膜(iii)を形成した。

(2) 次いで、被膜(iii)表面からアルゴンイオンレーザー(5mj/cm²)をパターン状に直接照射し露光した。次いでアルカリ現像液a（炭酸ナトリウム水溶液0.25重量%）に25℃で60秒間浸漬して露光部の被膜(iii)及び露光部の被膜(iii)の下層部の熱線遮蔽層(ii)を同時に現像処理して除去した。

(3) 得られた被膜の表面からキセノンランプ(1J/cm²)を照射した。

(4) 次いで、シート層、熱線遮蔽層(ii)及び被膜層(iii)の積層物を感熱線性樹脂被膜層(i)から剥離して、銅箔と感熱線性樹脂被膜(i)との積層物を得た。

(5) 次いで0.75重量%の炭酸ナトリウム水溶液に25℃で60秒間浸漬して未硬化（未露光部）の感熱線性樹脂被膜層(i)を現像処理して除去した。得られたパターンはライン（パターン幅）/スペース=100μm/20μmのストライプ状にパターンニングされ良好であった。

【0083】実施例2

実施例1の(1)において、ポリエチレンテレフタレートシート(38μm)の片面に組成物(i)をローラー塗装し80℃10分間乾燥した後、次いでもう一方のシートの片面に組成物(ii)をローラー塗装し80℃10分間乾燥し、次いで組成物(iii)をローラー塗

装し、80℃10分乾燥して積層物を得た。該積層物の組成物(i)の被膜を銅箔表面に80℃で加圧することにより熱ラミネートして貼付けたものを使用した以外は実施例1と同様にして試験を行なった。その結果、得られたパターンはライン(パターン幅)/スペース=100μm/20μmのストライプ状にパターンニングされ良好であった。

【0084】実施例3

上記銅箔上に感熱線性組成物(i)をバーコーターにて塗布し、80℃で10分間予備乾燥させて膜厚約30μmの被膜(i)を形成した。ポリエチレンテレフタレートシート(38μm)の片面に組成物(ii)をローラー塗装し80℃10分間乾燥し、次いで組成物(iii)をローラー塗装し、80℃10分間乾燥して積層物を得た。次いで、該積層物のシート層と被膜(i)を80℃で加圧することにより熱ラミネートして貼付けた。上記で得られたものを使用して実施例1と同様にして試験(2)~(5)を行なった。その結果、得られたパターンはライン(パターン幅)/スペース=100μm/20μmのストライプ状にパターンニングされ良好であった。

【0085】実施例4

上記銅箔上に感熱線性組成物(i)をバーコーターにて塗布し、80℃で10分間予備乾燥させて膜厚約30μmの被膜(i)を形成した。ポリエチレンテレフタレートシート(38μm)の片面に組成物(ii)をローラー塗装し80℃10分間乾燥して積層物を得た。次いで積層物のシート層と被膜(i)を80℃で加圧することにより熱ラミネートして貼付けた。次いで、組成物(iii)の被膜表面に組成物(iiii)をローラー塗装し、80℃10分間乾燥した。上記で得られたものを使用して実施例1と同様にして試験(2)~(5)を行なった。その結果、得られたパターンはライン(パターン幅)/スペース=100μm/20μmのストライプ状にパターンニングされ良好であった。

【0086】実施例5

ポリエチレンテレフタレートシート(38μm)の片面に組成物(i)をローラー塗装し80℃10分間乾燥して積層物を得た。次いで積層物のシート層と銅箔を80℃で加圧することにより熱ラミネートして貼付けた。次いで、該シート面に組成物(ii)をローラー塗装し80℃10分間乾燥し、更に組成物(iii)の被膜表面に組成物(iiii)をローラー塗装し、80℃10分間乾燥した。上記で得られたものを使用して実施例1と同様にして試験(2)~(5)を行なった。その結果、得られたパターンはライン(パターン幅)/スペース=100μm/20μmのストライプ状にパターンニングされ良好であった。

【0087】実施例6

ポリエチレンテレフタレートシート(38μm)の片

面に組成物(i)をローラー塗装し80℃10分間乾燥した後、次いでもう一方のシートの片面に組成物(ii)をローラー塗装し80℃10分間乾燥して積層物を得た。次いで、該積層物の組成物(i)の被膜を銅箔表面に80℃で加圧することにより熱ラミネートして貼付けた更に、積層物の組成物(iii)の被膜表面に組成物(iiii)をローラー塗装し、80℃10分乾燥した。上記で得られたものを使用して実施例1と同様にして試験(2)~(5)を行なった。その結果、得られたパターンはライン(パターン幅)/スペース=100μm/20μmのストライプ状にパターンニングされ良好であった。

【0088】実施例7

離型処理されたポリエチレンテレフタレートシート(38μm)の片面に組成物(iii)をローラー塗装し80℃10分間乾燥した後、次いで組成物(ii)をローラー塗装し80℃10分間乾燥して積層物を得た。次いで、銅箔表面に組成物(ii)をローラー塗装し、80℃10分乾燥した。次いでポリエチレンテレフタレートシート(38μm)80℃で加圧することにより熱ラミネートして貼付けた更に、積層物の組成物(iii)の被膜表面とポリエチレンテレフタレートシート表面を面接し、80℃で加圧することにより熱ラミネートして貼付け、離型ポリエチレンテレフタレートシートを剥離した。上記で得られたものを使用して実施例1と同様にして試験(2)~(5)を行なった。その結果、得られたパターンはライン(パターン幅)/スペース=100μm/20μmのストライプ状にパターンニングされ良好であった。

【0089】実施例8

離型処理されたポリエチレンテレフタレートシート(38μm)の片面に組成物(iii)をローラー塗装し80℃10分間乾燥した後、次いで組成物(ii)をローラー塗装し80℃10分間乾燥して積層物を得た。次いで、ポリエチレンテレフタレートシート(38μm)の片面に組成物(i)をローラー塗装し80℃10分間乾燥して積層物を得た。銅箔表面と組成物(i)被膜の表面が面接するようにし、80℃で加圧することにより熱ラミネートして貼付けた更に、積層物の組成物(iii)の被膜表面とポリエチレンテレフタレートシート表面を面接し、80℃で加圧することにより熱ラミネートして貼付け、離型ポリエチレンテレフタレートシートを剥離した。上記で得られたものを使用して実施例1と同様にして試験(2)~(5)を行なった。その結果、得られたパターンはライン(パターン幅)/スペース=100μm/20μmのストライプ状にパターンニングされ良好であった。

【0090】比較例1~8

実施例1~8において、それぞれ組成物(iii)の被膜を形成しない以外は実施例1~8とそれぞれ同様にして

(14)

特開 2001-133983

25

積層被膜を形成し、実施例と同様にして試験を行なった。その結果、得られた被膜は、1～8は全てライン残存性は不良、スペース現像性は不可で悪かった。

【0091】

【発明の効果】 本発明は上記した構成を有することか

26

ら、単独の感光性樹脂被膜では用途に応じては適用できない面もあったがこのものを複層に分離することにより、機能を分離して設計することができるので幅広い用途が可能となった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

G 0 3 F 7/40

F I

G 0 3 F 7/40

ターミナル (参考)

(72) 発明者 今井 玄児

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

F ターミナル (参考) 2H025 AA01 AA19 AA20 AB03 AB11

AB15 AB17 AC08 AD01 AD03

DA13 DA14 DA40 EA08 FA06

FA17 FA39

2H096 AA06 AA26 AA27 BA01 BA09

CA16 EA04 GA03 GA09 HA03

HA30